

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

51

Int. Cl. 3:

B 65 D 65/38

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 31 035 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 31 035

21

Aktenzeichen:

P 29 31 035.8

22

Anmeldetag:

31. 7. 79

43

Offenlegungstag:

19. 2. 81

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Gas- und aromadichtes Verpackungsmaterial

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Bartl, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal;
Reinking, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5632 Wermelskirchen;
Resz, Raoul, Dipl.-Chem. Dr., 5060 Bergisch Gladbach; Schuster, Klaus,
5090 Leverkusen

Patentanspruch

Gas- und aromadichte Verpackungswerkstoffe aus Ethylen/
Vinylacetat-Copolymerisaten mit einem Vinylacetatgehalt
von 65-90 Mol-%, die zu mehr als 95 % verseift sind, und
5 inden 0,1 bis 20 % der Hydroxylgruppen mit niederen
aliphatischen Aldehyden oder Ketonen umgesetzt sind.

Le A 19 797

130008/0251

2931035

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT -2- 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen G-byc 30. Juli 1979

Gas- und aromadichtes Verpackungsmaterial

Gegenstand der Erfindung sind gas- und aromadichte Verpackungswerkstoffe auf Basis von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und ihre Verwendung.

5 Weitgehend, d.h. zu mehr als 95 % der Acetylgruppen
verseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, insbesondere
solche, deren Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der
Verseifung größer als 50 Mol-% ist, finden in zunehmendem Maße Anwendung als Verpackungswerkstoffe. Der
10 Grund dafür ist die außerordentlich niedrige Durchlässigkeit dieser Copolymeren für Gase, insbesondere Sauerstoff und Kohlendioxid, sowie für Duft- und Aromastoffe. Sie sind aufgrund dieser Eigenschaft ideale Werkstoffe für die Herstellung von Verpackungen für stark duftende oder für sauerstoffempfindliche Güter, z.B. Lebensmittel. Da ihre Durchlässigkeit für Wasserdampf jedoch relativ hoch ist,
15 müssen sie im Verbund mit anderen Materialien, die gegen Wasserdampf undurchlässig sind, z.B. Polyolefine, eingesetzt werden. Verbundfolien aus Polyolefinen und den o.g. verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren sind die z.Z. besten Verpackungsmaterialien für Lebensmittel.
20

Le A 19 707

130008/0251

- 2 -
- 3 -

Die Gasdurchlässigkeit von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren nimmt in dem Maße ab, wie ihr Gehalt an Vinylalkohol-Einheiten zunimmt. Aus diesem Grunde besitzt Polyvinylalkohol eine geringere Gasdurchlässigkeit als die verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

Es ist jedoch nicht möglich, Polyvinylalkohol nach den für die Herstellung von Kunststoff-Folien üblichen Verfahren, insbesondere nach dem Verfahren der (Co-)Extrusion, zu Folien und Hohlkörpern zu verarbeiten. Aus diesem Grunde ist es notwendig, an Stelle von Polyvinylalkohol verseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, die wie andere thermoplastische Kunststoffe verarbeitet werden können, zur Herstellung gas- und aromadichter Verpackungen einzusetzen.

Die zur Extrusion von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren erforderlichen Temperaturen hängen von deren Gehalt an Vinylalkohol-Einheiten ab. Je höher dieser Gehalt ist, desto höher sind die Verarbeitungstemperaturen der Copolymeren. Es ist notwendig, für die Herstellung von Verpackungen verseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere einzusetzen, deren Gehalt an Vinylalkohol-Einheiten hinreichend hoch ist, um genügend niedrige Durchlässigkeiten für Gase und Duftstoffe zu gewährleisten, deren Gehalt an Vinylalkohol-Einheiten jedoch so niedrig ist, daß Störungen bei der Herstellung und weiteren Verarbeitung von Ver-

Le A 19 707

130008/0251

- 3 -
- 4 -

packungen aus diesen Copolymeren aufgrund zu hoher Verarbeitungstemperaturen nicht auftreten.

5 Verseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, die diese Bedingungen am besten erfüllen, sind solche, die vor der Verseifung 65 bis etwa 80 Mol-% an Vinylacetat-Einheiten enthielten. Diese Copolymeren sind allen anderen in der Verpackungsindustrie eingesetzten Kunststoffen hinsichtlich ihrer Sperrwirkung für Gase und Duftstoffe weit überlegen. Sie können
10 bei Temperaturen von 220 - 240°C extrudiert werden.

Bei der Extrusion von Copolymeren dieser Zusammensetzung zeigt es sich jedoch, daß häufig dann Schwierigkeiten auftreten, wenn die Schmelzen bei der Extrusion längere Zeit den Verarbeitungstemperaturen ausgesetzt sind, wie es der Fall ist, wenn
15 der Extruder oder die Düse strömungstechnisch ungünstig gestaltet sind, oder wenn die Extrusion vorübergehend unterbrochen wird. In diesen Fällen können chemische Reaktionen eintreten, die zur Vernetzung der Copolymeren führen. Die Vernetzung äußert sich im Auftreten vernetzter, nicht mehr schmelzfähiger Partikel, sogenannter Quellkörper, die das Aussehen der Folien beeinträchtigen und ihre Verarbeitbarkeit, z.B. durch Tiefziehen, verschlechtern.
20 In Extremfällen ist es möglich, daß eine Folien-
25 düse durch vernetztes Material so verunreinigt wird, daß die Extrusion abgebrochen werden muß.

- 4 -

- 5 -

Die Geschwindigkeit, mit der die zur Vernetzung von
verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren führenden
Reaktionen ablaufen, ist umso größer, je höher die
Temperatur ist. Aus diesem Grunde ist bei normalem
5 Ablauf der Extrusion bei Temperaturen unterhalb von
200° kaum mit Störungen durch Vernetzungsreaktionen
zu rechnen. Schwierigkeiten treten bei der Extrusion
von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren
Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung
10 unterhalb 65 Mol-% liegt, nicht auf, da diese Co-
polymeren unterhalb von 200° extrudiert werden. Für
zahlreiche Anwendungsbereiche sind die Copolymeren
dieser Zusammensetzungen jedoch weniger gut geeignet
als Copolymere mit höheren Gehalten an Vinylalkohol-
15 Einheiten, da ihre Sperrwirkung gegenüber Gasen zu
gering ist. Beispielsweise besitzt ein verseiftes
Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat, dessen Gehalt an
Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung 60 Mol-%
betrug, die zehnfache Sauerstoffdurchlässigkeit eines
20 verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, dessen
Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung
70 Mol-% betrug, und das zum etwa gleichen Versei-
fungsgrad von mehr als 95 % verseift wurde.

Zur Herstellung von gas- und aromadichten Ver-
25 packungen sind also vor allem die verseiften Ethylen-
Vinylacetat-Copolymeren geeignet, deren Gehalt an
Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung größer als
65 Mol-% war. Die Copolymeren dieser Zusammensetzungen

- 5 -
- 6 -

können aber nicht unterhalb von 200° extrudiert werden, so daß bei ihrer Verarbeitung die Störungen durch Vernetzungsreaktionen, die oben geschildert wurden, auftreten können.

- 5 Versuche, die bei der Extrusion dieser Copolymeren ablaufenden Vernetzungsreaktionen durch Stabilisatoren zu verhindern, schlugen fehl. Der bisher einzige Weg, Vernetzungsreaktionen bei der Verarbeitung dieser Copolymeren zu unterdrücken, ist daher, die Verarbeitungstemperaturen zu senken.
- 10

- Hierfür standen bisher zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die eine besteht darin, statt vollständig verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren teilweise verseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit der gleichen Zusammensetzung vor der Verseifung einzusetzen. Diese teilweise verseiften Produkte können zwar bei tieferen Temperaturen als die zu mehr als 95 % verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren verarbeitet werden, sie besitzen jedoch, abhängig vom Verseifungsgrad, beträchtlich höhere Gasdurchlässigkeiten. Die andere Möglichkeit zur Senkung der Verarbeitungstemperaturen von weitgehend verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren besteht in der Verwendung von Weichmachern. Um bei verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Vinylacetat-Gehalte vor der Verseifung 65 bis 80 Mol-% betrugen, ausreichende Verringerungen der Verarbeitungstemperaturen zu erreichen, müssen die Weich-
- 15
- 20
- 25

- 5 -

- 2 -

5 macher, z.B. Glycerin, jedoch in so hohen Konzentrationen eingearbeitet werden, daß sich die Eigenschaften der Folien aus weichgemachten verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren in unerwünschter Weise von den Eigenschaften von Folien aus den gleichen, aber nicht weichgemachten Copolymeren unterscheiden.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, einen Weg zu finden, der die problem- und störungsfreie Verarbeitung von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung größer als 65 Mol-% war, ermöglicht.

15 Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß 0,1 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 10 % der Hydroxylgruppen der verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit niederen aliphatischen Aldehyden und Ketonen unter Bildung der entsprechenden Acetale bzw. Ketale umgesetzt wurden.

20 Die Produkte partieller Acetalisierung bzw. Ketalisierung von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit Vinylacetat-Gehalten von über 65 Mol-% vor der Verseifung schmelzen bzw. erweichen bei tieferen Temperaturen als die ihnen zugrundeliegenden verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, da deren Kristallisationsgrade durch die Blockierung eines Teiles der
25 Hydroxylgruppen verringert werden. Die Erniedrigung der Schmelz- bzw. Erweichungstemperaturen ist umso

- 7 -

- 8 -

höher, je höher der Acetalisierungs- bzw. Ketalisierungsgrad des Copolymeren ist, und hängt weiterhin von der Molekülgröße des verwendeten Aldehyds bzw. Ketons ab.

- 5 Es ist somit ohne Schwierigkeiten möglich, die Verarbeitungstemperaturen von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung größer als 65 Mol-% war, unter 200° zu senken und damit Vernetzungsreaktionen
- 10 während der Verarbeitung durch Extrudieren weitgehend zu unterdrücken. Überdies wurde gefunden, daß die Produkte partieller Acetalisierung bzw. Ketalisierung bei Temperaturen oberhalb von 200°C deutlich langsamer vernetzen als die entsprechenden verseiften
- 15 Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Insgesamt kann also festgestellt werden, daß durch partielle Acetalisierung und Ketalisierung die Verarbeitungssicherheit von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung
- 20 größer als 65 Mol-% war, erheblich verbessert wird.

- Da die geringe Durchlässigkeit von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung oberhalb von 65 Mol-% lag, vor allem auf deren hohe Gehalte an
- 25 Hydroxylgruppen und auf deren hohe Kristallisationsgrade zurückzuführen ist, ist die Gasdurchlässigkeit der Produkte partieller Acetalisierungen und Ketali-

- 8 -
- 9 -

sierungen höher als die der entsprechenden nicht acetalisierten oder ketalisierten verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Überraschenderweise zeigte es sich jedoch, daß es möglich ist, die Verarbeitungs-
5 sicherheit der Copolymeren durch partielle Acetalisierung oder Ketalisierung entscheidend zu verbessern, ohne ihre Sperrwirkung gegenüber Gasen und Duftstoffen wesentlich zu verschlechtern.

Folien aus Produkten partieller Acetalisierung und
10 Ketalisierung von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung größer als 65 Mol-% war, besitzen gegenüber Folien aus den entsprechenden, nicht acetalisierten oder ketalisierten Copolymeren eine Reihe
15 weiterer Vorteile. Ihre Reißdehnungen sind höher, ihre Tiefziehfähigkeit ist besser, und sie können bei niedrigeren Temperaturen verschweißt werden. Außerdem besitzen sie eine bessere Transparenz. Durch Coextrusion hergestellte Verbundfolien, die Produkte partieller Acetalisierung oder Ketalisierung als Sperr-
20 schichten für Gase enthalten, können stärker biaxial verstreckt werden als Verbundfolien, die die entsprechenden nicht acetalisierten bzw. ketalisierten verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren enthalten.

25 Aus dem Gesagten folgt, daß es möglich ist, durch partielle Acetalisierung oder Ketalisierung von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Gehalt

- 8 -

- 10 -

an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung größer als 65 Mol-% war, Produkte zu erhalten, die zur Herstellung gas- und aromadichter Verpackungen besser als die nicht acetalisierten bzw. ketalisierten verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren entsprechen-
5 der Zusammensetzungen geeignet sind.

Für die Acetalisierung geeignet sind niedere aliphatische Aldehyde, in erster Linie Formaldehyd und Acetaldehyd, aber auch Propionaldehyd und Butyraldehyd. Für die Ketalisierung sind niedere aliphatische Ketone, insbesondere Aceton, aber auch Methyl-
10 ethylketon und Diethylketon geeignet.

Im Sinne einer guten Ausgewogenheit von Verarbeitungssicherheiten einerseits und guten technologischen Eigenschaften der Verpackungen andererseits sollte der
15 Acetalisierungsgrad bzw. der Ketalisierungsgrad 10 % nicht überschreiten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß Produkte, die durch Umsetzung von 0,1 bis 20 %, bevorzugt 1 bis 10 % der Hydroxylgruppen von verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, deren Gehalt an Vinylacetat-Einheiten vor der Verseifung oberhalb von 65 Mol-%, bevorzugt zwischen 70 und 90 Mol-% lag, und welche Verseifungsgrade von über 95 % aufweisen, mit
25 niederen aliphatischen Aldehyden oder Ketonen gewonnen werden, und ihre Verwendung zur Herstellung gas- und

- 18 -

- m -

aromadichten Verpackungen.

Die Herstellung der als Ausgangsprodukte dienenden Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren kann nach allen bekannten Methoden, wie z.B. nach dem Substanz- oder nach dem Lösungspolymerisationsverfahren erfolgen, aber auch nach den Verfahren der Polymerisation in Emulsion oder Suspension. Für den hier beabsichtigten Zweck der Herstellung von Verpackungsfolien mit guter Sperrwirkung gegen Sauerstoff und gegen Kohlendioxid ist es wesentlich, daß die Durchschnittsmolekulargewichte der Verseifungsprodukte möglichst hoch, d.h. oberhalb von ca. 30 000 liegen. Außerdem ist es erstrebenswert, solche Ethylen-Vinylacetat-Copolymere als Ausgangsprodukte einzusetzen, welche nach der Verseifung Polymere mit möglichst geringen niedermolekularen Anteilen ergeben, und deren Makromoleküle möglichst wenig verzweigt sind. Derartige Ethylen-Vinylacetat-Copolymere werden erhalten, wenn Ethylen und Vinylacetat bei niedrigen Temperaturen, d.h. unterhalb ca. 70°C in Substanz bis zu einem Polymerisationsumsatz von höchstens ca. 40 Gew.-% oder in Lösung bis höchstens 60 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, copolymerisiert werden. Verseifungsprodukte der nach dem Emulsions- und nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren hergestellten Copolymeren besitzen wegen der dabei erreichten hohen Polymerisationsumsätze sehr breite Molekulargewichtsverteilungen mit hohen niedermolekularen Anteilen,

Le A 19 707

130008/0251

- 24 -

- 2.

aus welchem Grunde sie Folien mit wesentlich schlechteren anwendungstechnischen Eigenschaften ergeben als die aus Substanz- bzw. Lösungspolymerisaten hergestellten.

- 5 Wird die Polymerisation in der Lösung durchgeführt, so werden bevorzugt solche Lösungsmittel als Polymerisationsmedien verwendet, welche das direkte Einsetzen der Polymerisatlösung in der nachfolgenden Verseifung gestatten, da die Isolierung des lösungs-
- 10 mittelfreien Copolymeren und sein Wiederauflösen das Herstellungsverfahren erheblich erschwert und verteuert. Für die Qualität der Verseifungsprodukte ist ferner ausschlaggebend, daß das als Restmonomeres vorliegende Vinylacetat vor der Verseifung möglichst
- 15 weitgehend entfernt wird. Dies wird vorteilhaft durch azeotrope Destillation mit aliphatischen Alkoholen, die ein bis vier Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder tert-Butanol durchgeführt. Von
- 20 diesen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die den Verlauf der Polymerisation möglichst wenig durch Regeln oder Abbruch stören. Am günstigsten wird aus diesem Grunde die Polymerisation in einer überwiegend tert.-Butanol enthaltenden Flüssigkeitsphase bei
- 25 Drücken von 10 bis 500 bar nach DP 1 126 613 durchgeführt und das nicht einpolymerisierte Vinylacetat durch azeotrope Destillation mit tert.-Butanol entfernt. Dieses Verfahren zur Entfernung des nicht einpolymerisierten Vinylacetats kann auch unter Ver-

- 12 -

- 13 -

wendung von Methanol als Polymerisationsmedium durchgeführt werden. Vorteilhaft ist hierbei, daß man in diesem Fall bei der nachfolgenden Verseifung mit dem als Umesterungskomponente besonders günstigen und
5 daher für diesen Zweck meistens eingesetzten Methanol allein auskommen kann und keine weitere Mischungs-
komponente die Rückgewinnung des Lösungsmittels erschwert. Nachteile der Verwendung von Methanol als
Polymerisationsmedium liegen in seiner stärker polymerisationsregelnden Wirkung und in seiner Fähigkeit,
10 mit Vinylacetat bei höheren Temperaturen leicht unter Bildung von Acetaldehyd und Methylacetat zu reagieren. Die Anwesenheit von Acetaldehyd ist die häufigste Ursache für die Bildung unerwünschter Verfärbungen
15 während der in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren durchgeführten Verseifung.

Als Verseifungskatalysatoren können sowohl alkalische als auch saure Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete alkalische Katalysatoren sind z.B. Alkali-
20 oder Erdalkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Calciumhydroxid und Bariumhydroxid, sowie Alkalialkoholate, wie Natriummethylat, Kaliummethylat, Lithiummethylat u.a.. Die alkalischen Katalysatoren haben den Vorteil der hohen Wirksamkeit
25 und der geringen korrosiven Wirkung gegenüber den im Anlagenbau üblicherweise verwendeten Stahlsorten. Als saure Katalysatoren eignen sich z.B. Schwefelsäure, Salzsäure, Aryl- und Alkylsulfonsäuren. Diese Kataly-

- 43 -

- 1/2

- satoren haben den Vorteil, daß sie auch die Acetalisierung und die Ketalisierung zu katalysieren vermögen und daher beide Reaktionen in der gleichen Lösung entweder nacheinander oder aber auch gleichzeitig durchgeführt wrden können. Nachteilig ist, daß die sauren Katalysatoren allgemein die Verseifung (Alkoholyse) wesentlich weniger gut Katalysieren als die obengenannten alkalischen Katalysatoren. Demzufolge müssen sie entweder in höheren Konzentrationen eingesetzt werden, oder die Reaktionszeit muß erheblich verlängert werden. Auch die Notwendigkeit, säurefeste Reaktionsgefäße zu verwenden, erfordert einen höheren technischen Aufwand und verursacht erhöhte Kosten.
- 15 Die Verseifung der Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren kann nach beliebigen, bekannten Methoden erfolgen. Da die Polymeren im Zusammensetzungsbereich, der hier beansprucht wird, d.h. mit 65 bis 90 Mol-% einpolymerisiertem Vinylacetat, in den obengenannten
- 20 Alkoholen gut löslich sind, können sie für sich allein eingesetzt werden. Vorzugsweise wird den Verseifungsgemischen Methanol zugesetzt. Der Vorteil der Verwendung von Methanol beruht auf seiner geringen Neigung zur Verfärbung in Gegenwart von alkalischen Verseifungskatalysatoren, seiner Leichtflüchtigkeit und dem
- 25 niedrigen Siedepunkt des während der Verseifung (Umesterung) entstehenden Methylacetats, das dadurch leicht durch Destillation aus dem Umesterungsgleich-

- 74 -
- 75 -

gewicht entfernt werden kann. Durch das niedrige Molekulargewicht des Methanols entstehen bei der Entfernung des Methylacetats relativ geringe Verluste an Lösungsmittel. Die Zugabe eines weiteren Lösungsmittels während der Verseifung ist möglich, aber nicht erforderlich. Je nach der Zusammensetzung des verseiften Copolymerisats bleibt dieses während der Verseifung entweder gelöst (bei ca. 40 bis 60 Mol-% einpolymerisiertem Vinylacetat im Ausgangsprodukt) oder es fällt während der Verseifung mehr oder weniger rasch aus. Mit steigendem Gehalt an ursprünglich vorhandenen Vinylacetat-Einheiten verschiebt sich der Fällungspunkt zu niedrigeren Verseifungsgraden hin. Da bei der Ausfällung aus alkoholischen Lösungen höherer Konzentrationen die Reaktionsgemische sehr viskos werden oder sogar erstarren, muß die Reaktion in sehr intensiv gerührten Reaktionsgefäßen, z.B. in Knetern, durchgeführt werden. Das Ausfallen des Verseifungsproduktes kann allerdings dadurch verhindert werden, daß vor oder besser während der Verseifung dem Reaktionsgemisch eine begrenzte Menge Wasser zugesetzt wird. Die hierzu erforderliche Wassermenge ist von der Zusammensetzung des eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren abhängig und steigt mit dem Verseifungsgrad, d.h. mit dem Gehalt an eingebauten Vinylalkohol-Bausteinen im Copolymeren an. Andererseits bewirkt das zugesetzte Wasser eine Umsetzung zwischen der zunächst entstandenen Alkalilauge und dem bei der Umesterung

- 15 -

- 16 -

gebildeten Methylacetat, bei der Alkaliacetat entsteht. Um mit einer begrenzten Menge Alkali einen möglichst hohen Verseifungsgrad zu erzielen, wird das entstehende Methylacetat daher zweckmäßigerweise durch Destillation während der Verseifung kontinuierlich entfernt.

Von den verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren werden bevorzugt solche der Acetalisierung oder Ketalisierung unterworfen, die infolge ihrer Zusammensetzung bereits eine gute Sperrwirkung für Sauerstoff und Kohlendioxid besitzen. Diese Copolymeren sind diejenigen, die 60 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 65 bis 80 Mol-%, an Vinylalkohol-Einheiten einpolymerisiert enthalten, und in denen mindestens 95 %, vorzugsweise 98 %, der ursprünglich vorhandenen Acetylgruppen durch die Verseifung entfernt worden sind. Durch eine in ausreichendem Umfang vorgenommene Acetalisierung oder Ketalisierung mit Aldehyden bzw. Ketonen, die nicht mehr als fünf Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, kann die Verarbeitbarkeit auch der Copolymeren, die 80 bis 90 Mol-% an Vinylalkohol-Bausteinen enthalten, so weit verbessert werden, daß sie nach den üblichen Verarbeitungstechniken, z.B. Extrudieren oder Extrusionsblasen, zu ausreichend dünnen, gleichmäßigen und transparenten Folien verarbeitet werden können. Bei den entsprechenden nicht acetalisierten oder ketalisierten Verseifungsprodukten läßt sich dies nicht oder nur sehr schwierig durchführen. Bei verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, die mehr als 90 Mol-% an

Le A 19 707

130008/0251

- 16 -

- 12 -

- Vinylalkohol-Einheiten vor der Acetalisierung bzw. Ketalisierung enthalten, können diese günstigen Verarbeitungseigenschaften nur dann erreicht werden, wenn erheblich mehr als 10 % der Hydroxylgruppen mit den
- 5 obengenannten Aldehyden und Ketonen umgesetzt werden. Die dadurch entstehenden Produkte besitzen jedoch zu geringe Sperrwirkungen gegenüber Sauerstoff und Kohlendioxid, so daß sie zur Herstellung gasdichter Verpackungen weniger gut geeignet sind.
- 10 Die partielle Acetalisierung bzw. Ketalisierung wird zweckmäßigerweise, um einen homogenen Reaktionsverlauf zu ermöglichen, in Lösung durchgeführt. Hierzu werden die Verseifungsprodukte von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, die vor der Verseifung mehr als
- 15 65 Mol-% an Vinylacetat-Einheiten enthielten, in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren oder in diesem löslichen organischen Lösungsmittel gelöst und mit dem jeweiligen Aldehyd oder Keton in Gegenwart eines geeigneten sauren Katalysators umgesetzt. Als organische Lösungsmittel eignen sich aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol, Etheralkohole, wie Methylglykol und Ethylglykol, sowie cyclische Ether, wie
- 20 Dioxan und Tetrahydrofuran. Bemerkenswerterweise entstehen bei der Umsetzung die Acetale und Halbacetale der eingesetzten Alkohole nur in untergeordneten Mengen, weil die Bildung der cyclischen Acetale in der Polymerkette energetisch begünstigt zu sein scheint.
- 25

- 37 -

- 48 -

Als Katalysatoren für die Acetalisierung bzw. Ketalisierung eignen sich besonders gut gewisse starke anorganische und organische Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Alkylschwefelsäuren, aliphatische und aromatische Sulfonsäuren. Im Gegensatz zu der Verseifungsreaktion, die nur von starken Säuren hinreichend katalysiert wird, können bei der Acetalisierung und Ketalisierung auch mittelstarke und schwache Säuren und auch verschiedene Lewis-Säuren als Katalysatoren verwendet werden. Solche Säuren sind z.B. Phosphorsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Essigsäure, Halogenessigsäuren sowie ZnCl_2 , AlCl_3 , BF_3 u.a.. Die eingesetzten Mengen dieser Katalysatoren können 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Verseifungsprodukt, betragen.

Die Reaktionstemperaturen liegen bei der Acetalisierung und bei der Ketalisierung ähnlich wie bei der Verseifung vorteilhafterweise zwischen 20 und 80°C. Höhere Temperaturen sind wegen des Eintretens verschiedener unerwünschter Nebenreaktionen, die häufig zu Verfärbungen der Polymeren führen, zu vermeiden. Die Reaktionsdauer liegt üblicherweise zwischen einer und vierundzwanzig Stunden, bevorzugt zwischen drei und zwölf Stunden.

Als Carbonylverbindungen für die Acetalisierung und Ketalisierung eignen sich die offenkettigen ali-

- 18 -

- 19 -

phatischen Aldehyde und Ketone mit maximal fünf Kohlenstoffatomen. Als solche kommen von den Aldehyden Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd, von den Ketonen Aceton, Methyl-ethyl-keton und Diethyl-keton in Betracht. Die bevorzugten Carbonylverbindungen sind Formaldehyd und Acetaldehyd, da diese rasch und mit guten Ausbeuten mit den verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren zu reagieren vermögen. Aldehyde und Ketone mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen reagieren mit verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wesentlich langsamer und bewirken bei dem gleichen Acetalisierungs- bzw. Katalisierungsgrad einen erheblich stärkeren Abfall der Sperrwirkung als Aldehyde und Ketone mit maximal fünf Kohlenstoffatomen.

Besonders vorteilhaft ist die Herstellung der Acetale und Ketale nach dem sogenannten Eintopfverfahren direkt aus den Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, d.h. ohne Isolierung der Verseifungsprodukte in Gemischen des zur Verseifung eingesetzten Alkohols und Wasser. Derartige Lösungen enthalten häufig in untergeordneten Mengen auch noch den Essigsäureester des eingesetzten Alkohols, obwohl dieser vorteilhafterweise zur Verschiebung des Umesterungsgleichgewichtes und zur Vermeidung der Bildung von Alkaliacetaten - bei der alkalisch katalysierten Verseifung - während der Verseifung kontinuierlich durch Destillation entfernt wird.

- 19 -

- 20 -

Angesichts der Tatsache, daß bei der Zugabe der bevorzugt als Acetalisierungskatalysatoren verwendeten, bereits oben aufgezählten starken Säuren die schwache, die Acetalisierungsreaktion nur mäßig gut katalysierende Essigsäure aus ihren Alkalisalzen freigesetzt wird, ist bei derartigen alkalischen Verseifungsansätzen der Bedarf an den als Acetalisierungskatalysatoren verwendeten starken Säuren wesentlich größer als in den Verseifungsansätzen, in denen die Verseifung mit diesen starken Säuren katalysiert wird. Aus diesem Grunde bietet die in Gegenwart von stark sauren Katalysatoren gleichzeitig oder nacheinander durchgeführte Verseifung und Acetalisierung bzw. Ketalisierung erhebliche Vorteile.

Zur Ermittlung der Zusammensetzungen der acetalisierten bzw. ketalisierten Polymeren können direkte Bestimmungen der Acetylgehalte, der Mengen der in Gegenwart von starken Säuren abspaltbaren Carbonylverbindungen und der Gehalte an freien Hydroxylgruppen dienen. Da die genaue Bestimmung der in den Polymeren häufig sterisch stark behinderten Hydroxylgruppen erhebliche Schwierigkeiten bereitet und meistens ungenau ist, wird der Hydrolysegrad des eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und der Acetalisierungsgrad (AG) bzw. der Ketalisierungsgrad (KG) des Verseifungsproduktes aus dem Gehalt an Vinylacetat-Einheiten des Polymeren vor der Verseifung (a_1), nach der Verseifung und Acetalisierung bzw. Ketalisierung

Le A 19 707

130008/0251

- 20 -

- 21 -

(a_3) und aus dem analytisch bestimmten Gehalt des Polymeren an Divinylacetal- bzw. Divinylketal-Einheiten (c_3) nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$HG = 100 \frac{100xz(a_1 - a_3) + (xy - yz) \cdot a_1 \cdot c_3}{100xz \cdot a_1 + (yz - xz) \cdot a_1 \cdot a_3 + (xy - xz) \cdot a_1 \cdot c_3}$$

$$5 \quad AG \text{ (KG)} = 100 \frac{100 \cdot x^2 \cdot c_3 + (xy - x^2) \cdot a_1 \cdot c_3}{100xz \cdot (a_1 - a_3) + (xy - xz) \cdot a_1 \cdot c_3}$$

In diesen bedeuten:

- x Molekulargewicht des Vinylacetats = 86
- y Molekulargewicht des Vinylalkohols = 44
- z Hälfte des Molekulargewichtes der in das Poly-
- 10 mere eingebauten Divinylacetal- bzw. Divinyl-
- ketal-Einheiten. Die einzusetzenden Zahlenwerte
- sind z.B.:
- 50 für das Formaldehydderivat,
- 57 für das Acetaldehydderivat,
- 64 für das Acetonderivat.
- 15 Der Gehalt an Acetylgruppen wird gewöhnlich direkt aus
- der Verseifungszahl des Polymeren oder aus der Menge
- des bei der vollständigen Verseifung abgespaltenen
- Methylacetats oder bei der vollständigen Versei-
- fung abgespaltenen Essigsäure ermittelt. Die Bestimmung
- 20 der Menge der an das Polymere gebundenen Carbonylver-
- bindung erfolgt durch deren Abspaltung in einer alko-

Le A 19 707

130008/0251

2931035

- 24 -

- 22 -

holisch-wässrigen Lösung in Gegenwart einer starken Säure als Katalysator bei Siedetemperatur des Gemisches und Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid. Die dabei freiwerdende Salzsäure wird dann potentiographisch bestimmt und daraus die Menge der abgespaltenen Carbonylverbindung berechnet.

5

Le A 19 707

130008/0251

- 22 -

- 23 -

Beispiel 1

In einem säurefesten Rührgefäß, das mit einem Rückflußkühler ausgestattet ist, werden 11,25 Gew.-Teile eines zu 98 % verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, das vor der Verseifung 88,0 Gew.-%, d.h. 70,5 Mol-%, an einpolymerisierten Vinylacetat-Einheiten enthielt, in einer Mischung aus 52,5 Gew.-Teilen Ethanol und 22 Gew.-Teilen Wasser bei ca. 80°C unter Kochen am Rückflußkühler innerhalb von 4 Stunden gelöst. Die Lösung wird dann auf 20°C abgekühlt, anschließend werden 0,45 Gew.-Teile p-Toluolsulfonsäure und 0,25 Gew.-Teile Acetaldehyd zugesetzt. Man rührt das Gemisch 5 Stunden lang bei Raumtemperatur und danach 5 Stunden lang bei 50°C. Die hochviskose Lösung wird dann mit wäßriger, 25 gew.-%iger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Anschließend wird das Acetalisierungsprodukt durch Eingießen der Lösung in 500 Gew.-Teile Wasser gefällt. Das ausgefallene flockige Produkt wird abgesaugt und mit viel Wasser salzfrei gewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C erhält man 10,5 Gew.-Teile an acetalisiertem Produkt.

Die analytische Untersuchung ergab einen Aldehydgehalt von 1,7 Gew.-%. Dies entspricht einem Gehalt von 4,4 Gew.-% an Divinylacetal-Einheiten. Der Acetalisierungsgrad ergibt sich daraus zu 4,4 %, was einem Umsatz von 78 %, bezogen auf den eingesetzten Acetaldehyd, entspricht.

Le A 19 707

130008/0251

- 23 -

- 24 -

Der analytisch ermittelte Gehalt an einpolymerisiertem Vinylacetat betrug 1,9 Gew.-%, woraus sich ein Hydrolysegrad von 98,7 % ergibt. Dies zeigt, daß die Hydrolyse während der Acetalisierung weiter fortschreitet.

- 5 Die in Dimethylsulfoxid bei 25°C gemessene Grenzviskositätszahl betrug 0,93 dl/g.

Weitere Angaben sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Aus dem Acetalisierungsprodukt wurden durch Extrusion bei 210°C Flachfolien verschiedener Dicken hergestellt.

- 10 Mit diesen 60µm dicken Folien wurden unter Verwendung einer Negativ-Form der Abmessungen 100 mm*100 mm bei Folientemperaturen zwischen 140 und 180°C Tiefziehversuche durchgeführt, um die unter diesen Bedingungen maximal möglichen Ziehtiefen zu ermitteln. Die Versuche
- 15 ergaben für die Folie aus dem Acetalisierungsprodukt eine maximale Ziehtiefe von 35 mm. Eine 60µm dicke Folie aus dem dem Acetalisierungsprodukt zugrundeliegenden verseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat
- 20 erreichte unter den gleichen Bedingungen in der gleichen Negativform eine maximale Ziehtiefe von lediglich 18 mm. Bei größeren Ziehtiefen wurde die Negativform nicht mehr sauber abgebildet, und es traten Risse in der Folie auf.

Beispiel 2

- 25 Man verfährt wie in Beispiel 1, setzt jedoch an Stelle des Acetaldehyds 0,75 Gew.-Teile einer 30 gew.-%igen

- 24 -

- 25 -

- wäßrigen Formaldehydlösung ein. Nach dem Waschen und Trocknen erhält man 9,8 Gew.-Teile des acetalisierten Polymeren mit einem analytisch bestimmten Formaldehyd-Gehalt von 1,85 Gew.-%. Der Umsatz, bezogen auf den
- 5 eingesetzten Formaldehyd, beträgt demnach ca. 94 %. Aus der Formaldehydbestimmung errechnet sich ein Gehalt an Divinylacetal-Einheiten von 6,2 Gew.-% und aus der Acetylgruppenbestimmung ein Vinylacetat-Gehalt von 1,7 %. Der Acetalisierungsgrad beträgt demnach
- 10 7,1 %, der Hydrolysengrad 98,9 %. Die Grenzviskositätszahl des Produktes beträgt 0,91 dl/g. Weitere Angaben enthält Tabelle 1.

Beispiel 3

- Der Versuch wird wie im Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wird die doppelte Menge Acetaldehyd eingesetzt.
- 15 Das dabei hergestellte Acetalisierungsprodukt enthält 3,7 Gew.-% Acetaldehyd und 1,7 Gew.-% Vinylacetat. Aus diesen Werten ergeben sich ein Acetalisierungsgrad von 9,8 % und ein Hydrolysengrad von 98,9 %.
- 20 Weitere Angaben enthält Tabelle 1.

Beispiel 4

- Der Versuch wird wie im Beispiel 2 beschrieben durchgeführt, jedoch wird die doppelte Menge Formaldehyd eingesetzt. Der Formaldehydgehalt des dabei gebildeten
- 25 Acetalisierungsproduktes beträgt 3,9 Gew.-%, sein

Le A 19 707

130008/0251

- 25 -

- 26 -

Vinylacetatgehalt 1,8 Gew.-%. Daraus errechnet sich ein Acetalisierungsgrad von 15,0 % und ein Hydrolysen-grad von 98,8 %.

Weitere Angaben enthält Tabelle 1.

5 Beispiel 5

100 Gew.-Teile eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, das 88,7 Gew.-% (71,9 Mol-%) Vinylacetat einpolymerisiert enthält, werden in einem säurefesten Kessel in 200 Gew.-Teilen Methanol unter Erwärmen auf Siedetemperatur gelöst. Zu der siedenden Lösung wird dann eine Lösung von 4 Gew.-Teilen kristalliner p-Toluolsulfonsäure ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$) in einem Gemisch aus 100 Gew.-Teilen Methanol und 10 Gew.-Teilen Wasser zugefügt. Nach 18 Stunden Erhitzen zum Sieden unter Rückflußkühlung werden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit im Laufe von 7 Stunden 160 Gew.-Teile Destillat abdestilliert. Hierbei geht ein großer Teil des bei der Umesterung entstehenden Methylacetats über, und das Umesterungsgleichgewicht verschiebt sich zugunsten des Verseifungsproduktes. Das erhaltene Destillat enthält 63 Gew.-Teile Methylacetat. Dies entspricht etwa 83 % der bei vollständiger Verseifung zu erwartenden Menge Methylacetat. Während der Destillation werden mit gleichbleibender Geschwindigkeit 100 Gew.-Teile Wasser in das Reaktionsgemisch gepumpt, um das Verseifungsprodukt in Lösung zu halten.

- 26 -

- 28 -

Zu der erhaltenen klaren Lösung werden dann bei 30°C im Laufe von 10 Minuten 3 Gew.-Teile Acetaldehyd hinzugefügt. Man rührt die Lösung 5 Stunden lang bei 30°C, anschließend 5 Stunden lang bei 60°C. Durch Zugabe einer 10 gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxid in einem Gemisch aus 2 Gew.-Teilen Methanol und 1 Gew.-Teil Wasser wird dann die Lösung auf einen pH-Wert von 7 gebracht. Anschließend wird das Acetalisierungsprodukt durch Eingießen der Lösung in Wasser gefällt, mit viel Wasser salzfrei gewaschen, und dann bei 80°C getrocknet. Die Analyse des Produktes ergab einen Gehalt von 2,3 Gew.-% an gebundenem Acetaldehyd, was einem Gehalt von 6,0 Gew.-% an einpolymerisierten Divinylacetal-Einheiten und einem Acetalisierungsgrad von 6,0 % entspricht. Der Gehalt an einpolymerisierten Vinylacetat-Einheiten beträgt 2,3 Gew.-%.

Weitere Angaben zu dem Produkt sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 6

100 Gew.-Teile eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, das 88,7 Gew.-% (71,9 Mol-%) Vinylacetat einpolymerisiert enthält, werden in 280 Gew.-Teilen Methanol unter Erwärmen gelöst. Zu der unter Rückflußkühlung siedenden Lösung wird eine Lösung von 4 g einer 96 gew.-%igen Schwefelsäure in einem Gemisch aus 16 Gew.-Teilen Methanol und 10 Gew.-Teilen Wasser gegeben. Nach 8 stündigem

- 27 -

- 28 -

Erhitzen zum Sieden unter Rückflußkühlung werden im Verlauf von 8 Stunden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit 160 Gew.-Teile Destillat über eine Destillationskolonne abdestilliert.

- 5 Nach Verdünnen mit 50 Gew.-Teilen Wasser gibt man zu der ca. 30°C warmen Lösung 9 Gew.-Teile einer 37 gew.-%igen Formaldehydlösung. Das Gemisch wird zunächst 3 Stunden lang bei 30°C, dann 3 Stunden lang bei 60°C gerührt. Dann wird der pH-Wert der Lösung mit methanolisch-wäßriger
- 10 Natronlauge auf 7 eingestellt. Anschließend wird das Produkt durch Eingießen der Lösung in Wasser gefällt, mit viel Wasser salzfrei gewaschen, und dann getrocknet. Die Analyse ergab einen Gehalt von 2,3 Gew.-% an einpolymerisiertem Vinylacetat und von 1,95 Gew.-% an gebundenem Formaldehyd. Dies entspricht einem Hydrolysegrad von 98,7 % und einem Acetalisierungsgrad von 7,4 %. Die in Dimethylsulfoxid gemessene Grenzviskositätszahl betrug 0,89 dl/g.
- 15

Tabelle 1

Beispiel Nr. 1 2 3 4 5 6 nicht acetalisiertes Vergleichsprodukt

Ausgangsprodukt: EVA-Copolymer

Vinylacetat-Gehalt (Gew.-%) 88,0 88,0 88,0 88,0 88,7 88,0
(Mol.-%) 70,5 70,5 70,5 70,5 71,9 70,5

Acetalisierungsmittel

CH_3CHO CH_2O CH_3CHO CH_2O CH_3CHO CH_2O

Acetalisierungsprodukt

Ethylen-Gehalt (Gew.-%) 20,7 20,6 20,6 20,4 19,4 20,8
Vinylacetat-Gehalt (Gew.-%) 1,9 1,7 1,7 1,8 2,2 3,0
Vinylalkohol-Gehalt (Gew.-%) 73,0 71,5 68,1 64,8 72,4 76,2
Divinylacetal-Gehalt (Gew.-%) 4,4 6,2 9,6 13,0 6,0 6,5
Hydrolysegrad (%) 98,7 98,9 98,9 98,8 98,6 98,0
Acetalisierungsgrad (%) 4,4 7,1 9,8 15,0 6,0 7,4

Permeationskoeffizient $\frac{\text{cm}^3 (\text{NTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm} (\text{HG})} \cdot 10^{-14}$

für Sauerstoff 4,2 3,5 5,6 5,8 3,5

für Kohlendioxid 8,0 6,0 12,0 13,1 6,5

Schmelzindex n DIN 53735 bei 220 N (g/10 min)

bei 180°C 5,5 0 7,3 0 0

190°C 13,5 1,2 13,1 8,2 0

200°C 23,8 37,6 23,8 26,6 28,5